

ErLaP₅O₁₄ 非晶上转换发光分析*

李晓文** 陈晓波*** 孙寅官**** 康秀英**

(**北京师范大学分析测试中心, 北京 100875; ***南开大学物理系, 天津 300071;

****北京师范大学物理系, 北京 100875)

提要 测量了 Er_{0.1}La_{0.9}P₅O₁₄ 非晶在 649.0 nm 脉冲染料激光泵浦下的上转换荧光谱线(552.2, 545.7, 542.9) nm, 525.0 nm, 468.8 nm, 452.2 nm, (411.2, 407.0) nm, 384.1 nm, 380.7 nm, 其中(552.2, 545.7, 542.9) nm, (411.2, 407.0) nm, 384.1 nm 谱线是共振步进双光子吸收导致的, 而 468.8 nm, 452.2 nm, 380.7 nm 是三光子荧光。

关键词 上转换, 共振双光子吸收

1 引言

Er³⁺ 离子是常用于激光晶体的稀土离子, 是稀土离子中具有最多发光通道的元素。本文用 649.0 nm 脉冲染料激光泵浦全浓度 Er_{0.1}La_{0.9}P₅O₁₄ 非晶, 得到了黄绿、绿、蓝、紫几个波段的丰富的上转换荧光谱线, 其中 452.2 nm 的蓝色荧光和 380.7 nm 的紫色荧光为首次观察到。掺铒五磷酸盐非晶是一种有着良好应用前景的激光晶体, 对其上转换发光性质的研究具有重大意义。

2 实验

本文采用图 1 的实验装置, DCM 染料激光经 L₁ 聚焦到样品附近, 信号由一对石英透镜 L₂, L₃ 采集并聚焦在单色仪入射狭缝上, 经光电倍增管探测后送 Boxcar 处理。

其中, G 是一玻璃片, 由它的反射光监测激光能量, F 是滤色片。

3 实验结果

我们观察了 Er_{0.1}La_{0.9}P₅O₁₄ 非晶在波长为 649.0 nm 脉冲染料激光泵浦下, 激光能量分别为 P 和 2P 时, 600 ~ 500 nm 和 500 ~ 340 nm 两个波段范围内的上转换荧光谱, 谱线如图 2 所示。一共有七条谱线, 其峰值波长及在激光能量分别为 P 和 2P 时的谱线强度列于表 1。

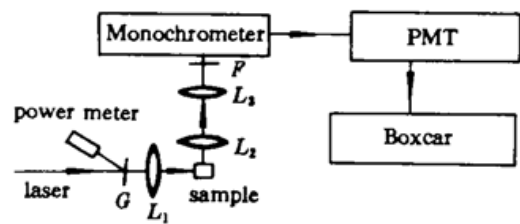


Fig. 1 Experimental setup

* 国家自然科学基金资助项目。

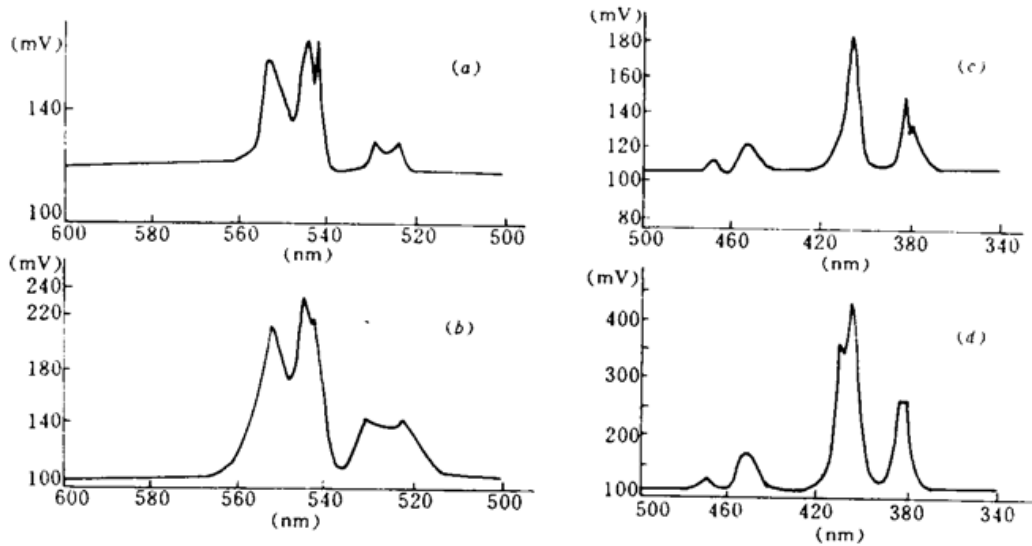


Fig. 2 The up-conversion luminescence spectra pumped by a 649.0 nm dye laser
 (a), (c): the up-conversion luminescence spectra when the pumping laser power is P ;
 (b), (d): the up-conversion luminescence spectra when the pumping laser power is $2P$

Table 1 The peaks associated locations, intensities and transitions of the up-conversion fluorescence

Peak location (nm)	552.2, 545.7, 542.9		525.0	468.8
Laser power P (mV)	35	40	10	3
Laser power $2P$ (mV)	110	140	40	20
Transition	$^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$		$^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	$^2P_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$
Peak location (nm)	452.2	411.2, 407.0	384.1	380.7
Laser power P (mV)	10	80	40	20
Laser power $2P$ (mV)	80	320	170	161
Transition	$^2D_{5/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$	$(^2G\ ^4F\ ^2H)_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	$^4G_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	$^2K_{13/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$

Table 2 The peaks location of the up-conversion and Stokes excitation spectra

Energy level	$^4S_{3/2}$ 552.2 nm	$(^2G\ ^4F\ ^2H)_{9/2}$ 411.2 nm	$^4G_{11/2}$ 384.1 nm	$^4I_{9/2}$ 801.0 nm ($^4F_{9/2}$ absorption spectrum)
Peak of excitation spectra (nm)	648.061	645.791	647.541	648.29, 650.102

(552.2, 545.7, 542.9) nm, (411.2, 407.0) nm, 384.1 nm 三个上转换荧光谱线在 DCM 染料波长范围内的激发谱如图 3 所示, 激发谱值波长列于表 2。另外, 我们还测量了 $^4I_{9/2}$ 态的 Stokes 激发谱(801.0 nm), 它近似地反映了 $^4F_{9/2}$ 的吸收, 其线形示于图 3 中, 吸收峰列于表 2。

由上转换荧光谱(图 2)、上转换激发谱(图 3)及 Er^{3+} 离子能级图(图 4)可得出: 荧光谱线(552.2, 545.7, 542.9) nm, 525.0 nm, 468.8 nm, 452.2 nm, (411.2, 407.0) nm, 384.1 nm, 380.7 nm 分别是 $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, $^2P_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$, $^2D_{5/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$, $(^2G\ ^4F\ ^2H)_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, $^4G_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, $^2K_{13/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ 的能级跃迁, 此结论也列于表 1 中。

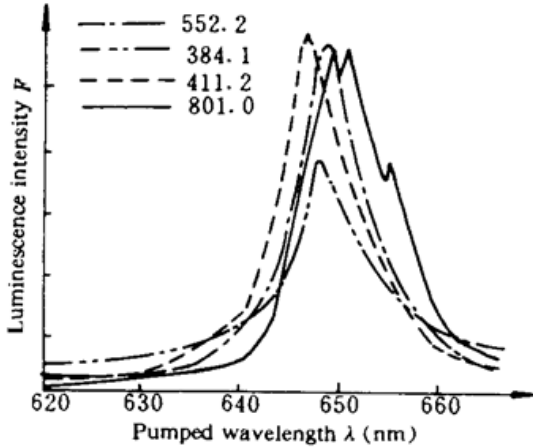


Fig. 3 The up-conversion and Stokes excitation spectra

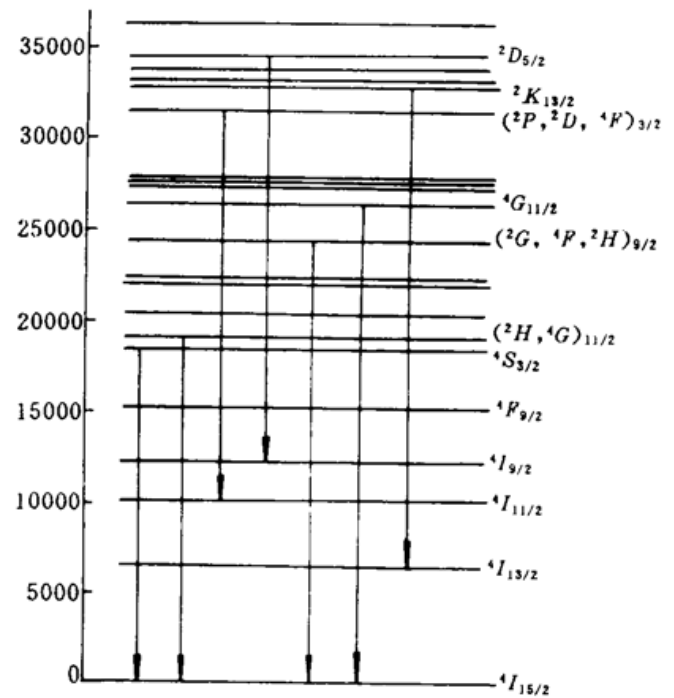


Fig. 4 Energy level diagram of Er³⁺ ion

4 结果分析

由表 1 可见,当激光能量由 P 增大到 $2P$ 时,荧光(552.2, 545.7, 542.9) nm, 525.0 nm, (411.2, 407.0) nm, 384.1 nm 的谱线强度变为原来的 2^2 倍,而 468.8 nm, 452.2 nm, 380.7 nm 荧光谱线强度是原来的 2^3 倍。显然,前四条谱线与后三条谱线的激发机制是完全不同的。对于 n 个光子(长波)转换为一个光子(短波)的上转换过程有^[4]

$$P_{out} = \eta(P_{abs})^n$$

这里, P_{abs} 是被吸收的入射能量, η 是与上转换过程类型有关的常数(相对上转换效率)。因此(552.2, 545.7, 542.9) nm, 525.0 nm, (411.2, 407.0) nm, 384.1 nm 四条谱线是双光子激发荧光,而 468.8 nm, 452.2 nm, 380.7 nm 是三光子激发荧光。

DCM 染料激光器用来激发 $4F_{9/2}$ 能级的 Er^{3+} , 由于很强的电子-声子耦合, Er^{3+} 很快分布到 $4F_{9/2}$ 能级的所有 Stark 分裂上。 Er^{3+} 离子间的能量转移强度依赖于 Er^{3+} 离子的吸收线, 因此, 如果上转换发射由能量转移引起, 那么, 这些上转换发射的激发谱线强度近似等于 $4F_{9/2}$ 能级吸收线强度的平方, 并且上转换发射激发谱峰和吸收峰在同一波长。然而, 如果上转换效应是由步进多光子吸收导致的, 上转换激发谱峰由多步单光子吸收的重叠积分决定并可能有一些激发谱峰。在共振步进多光子吸收条件下, 上转换激发谱峰偏离激发态吸收峰通常在吸收线的半宽度内。在非共振逐步多光子吸收条件下, 峰位对比吸收峰有一大的蓝移, 蓝移值相当于 $ErLaP_5O_{14}$ 非晶的声子能量。

由图 4 及表 2 可以看出, $(2G, 4F, 2H)_{9/2}$, $4G_{11/2}$, $4S_{3/2}$ 能级的激发谱与 $4F_{9/2}$ 能级的吸收谱有很大差别, 其峰值波长也都有几个纳米的差别, 因此, 从 $(2G, 4F, 2H)_{9/2}$, $4G_{11/2}$, $4S_{3/2}$ 发射的荧光不是由 Er^{3+} 离子间的能量转移引起的, 而是单个离子的逐步多光子吸收。从图中还可看出, 上转换激发谱峰偏离激发态吸收峰都在吸收线的半宽度内, 因此, 从 $(2G, 4F, 2H)_{9/2}$, $4G_{11/2}$, $4S_{3/2}$ 发射的上转换荧光是由共振逐步双光子吸收导致的。

参 考 文 献

- 1 W. T. Carnall, P. R. Fields, K. Rajnak. Electronic energy levels in the trivalent lanthanide aquo ions. *J. Chem. Phys.*, 1968, 49(10) : 4424
- 2 Chen Xiaobo, Zhang Guangyin, Wang Hong *et al.*. Multi-photon up-conversion luminescence of $\text{ErP}_5\text{O}_{14}$ noncrystalline. *Chinese Phys. Lett.*, 1993, 10(4) : 242
- 3 Xiaobo Chen, Jinkai Chen. Up-conversion luminescence phenomenon of Er^{3+} ions in $\text{ErP}_5\text{O}_{14}$ noncrystal glass. *Chinese J. of Lasers*, 1992, B1(5) : 389
- 4 F. Auzel, D. Pecile. Absolute efficiency for IR to blue conversion materials and theoretical prediction for optimized matrices *J. Luminesc.*, 1976, 11 : 321

Analysis of Up-conversion Luminescence of $\text{ErLaP}_5\text{O}_{14}$ Noncrystalline

Li Xiaowen* Chen Xiaobo** Sun Yinguan*** Kang Xiuying*

(* The Analytical and Testing Center, Beijing Normal University, Beijing 100875

** Department of Physics, Nankai University, Tianjin 300071

*** Department of Physics, Beijing Normal University, Beijing 100875)

Abstract The up-conversion fluorescence phenomenon of $\text{Er}_{0.1}\text{La}_{0.9}\text{P}_5\text{O}_{14}$ noncrystalline pumped by a pulsed dye laser is studied. The peaks of the up-conversion fluorescence are (552.2, 545.7, 542.9) nm, 525.0 nm, 468.8 nm, 452.2 nm, (411.2, 407.0) nm, 384.1 nm and 380.7 nm. The luminescence (552.2, 545.7, 542.9) nm, 525.0 nm, (411.2, 407.0) nm and 384.1 nm can be ascribed to resonant step by step absorption of two photons by a single ion and 468.8, 452.2 and 380.7 nm are generated in three-photon processes.

Key words up-conversion, resonant absorption of two photons